

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—66903

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 4/44
36/06

識別記号 庁内整理番号
7446—4 J
6613—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全10頁)

⑮ 共軛ジエンの溶液中での重合に対する触媒、
その製造および利用

⑯ 特願 昭54—144583

⑰ 出願 昭54(1979)11月9日

優先権主張 ⑯ 1978年11月11日 ⑮ 西ドイツ
(DE) ⑯ P 2848964.7

⑯ 発明者 ゲルト・シルフエスター
ドイツ連邦共和国デー5090レー
フエルクーゼン・イムブツヘン
ハイン1

⑯ 発明者 ヨゼフ・ビツテ
ドイツ連邦共和国デー5000ケル
ン80ハファーカンプ10

⑯ 発明者 ギュンター・マルベデ
ドイツ連邦共和国デー5000ケル
ン80アムポルツエンアツカ-24

⑯ 出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーフエルク
ーゼン(番地なし)

⑯ 代理人 弁理士 小田島平吉

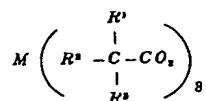
明細書

1 発明の名称

共軛ジエンの溶液中での重合に対する触媒、そ
の製造および利用

2 特許請求の範囲

(1) A) 次の一式



に対応する希土類のカルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム AlR^1_3 および/ま
たは R^2AlH 、

C) ルイス酸、

式中 M は原子番号 57 ~ 71 の三価の希土
類元素を表わし、

R^1 、 R^2 および R^3 は同じであつて共つ
てもよく、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル

基を表わし、置換基 R^1 、 R^2 および R^3
中のすべての炭素原子の合計が 6 ~ 20 で
あり、

R^1 が炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を
表わす、

からなる触媒。

(2) M がランタン、セリウム、プラセオジムま
たはネオジムを表わすことを特徴とする、特許請
求の範囲第 1 項記載の触媒。

(3) M が、希土類元素ランタン、セリウム、ブ
ラセオジムまたはネオジムのうちの少なくとも 1
種類を少なくとも 10 重量 % 含んでいる希土類元
素の混合物を表わすことを特徴とする、特許請
求の範囲第 1 項記載の触媒。

(4) M がランタンまたはネオジムを少なくとも
8.0 重量 % 含んでいる希土類元素の混合物を表わ
すことを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載

の触媒。

(5) R^4 がエチルまたはイソブチルを表わすことを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第4項記載の触媒。

(6) ルイス酸が塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウムまたは臭化エチルアルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項記載の触媒。

(7) 成分A対成分Bのモル比が1:1～1:100であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第6項記載の触媒。

(8) 成分C対成分Aのモル比が0.4:1～1.5:1であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第7項記載の触媒。

(9) 特許請求の範囲第1項～第8項記載の触媒

- 8 -

高い割合でcis-1,4単位を含んでいるポリブタジエンは以前から工業的に大規模に製造されており、タイヤやほかのゴム製品の製造用にられる。本プロセスに用いられる有機金属混合触媒は遷移金属成分としてチタン、コバルトまたはニッケル化合物を含んでいる。天然ゴムと比較してこれらの触媒を用いて製造したポリブタジエンの種々の欠点のうちの1つはその低い粘着性である。粘着性が改良されたポリブタジエンを製造するための触媒は公知であるにもかかわらず、生成物はそれらの工業的な応用をさまたげるほかの重大な欠点を有する。

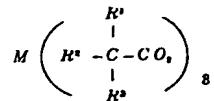
例えは「カウチュークおよびグミ、クンストストッフェ (Kautschuk und Gummi, Kunststoffe)」22巻、5号(1969年)に現われた出版物において、良好な粘着性を有するポリブタジエンを製造するために用いることができる触媒

- 5 -

特開昭55-66903(2)

を用いることを特徴とする、共軛ジエンの均一系液中の重合法。

① A) 次の一般式



ICに対応する希土類カルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム、 AlR_3 および/
または AlH 、

C) ルイス酸、

を不活性有機溶媒中で-80～80°Cの範囲の温度で任意の順序で混合することを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第8項記載の触媒の製造法。

8 発明の詳細な説明

本発明は良好な粘着性を有するポリマーを製造するための、共軛ジエンを溶媒中で重合するための新規の均一触媒、その製造および利用に関する。

- 4 -

が298ページ以下に記載されている。その出版物に記載されている触媒系は

1) アルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム

2) セロクトエート、及び

3) ハロゲン化化合物

からなる。

用いるセリウム化合物は触媒の製造およびブタジエンの重合に対して用いる溶媒中にわずかしか溶けないという欠点を有する。でき上った触媒もまた均一な溶液を形成することができない。セリウム化合物およびそれから得られた触媒の両方とも、従つて工業的なプロセスにおいて正確に測定することは困難であるが、このことは反応の円滑な進行と一貫した製品の性質に対してきわめて重要となるであろう。さらに、ジエンの溶液中の重合に対して用いるとき、不均一系触媒はゲルを

- 6 -

特開 昭55-66903(3)

本件はドイツ特許出願公告第1,802,264号に記載されている。それは

- a) 元素の周期律表の第ⅣB族金属のキレートハロゲン化物、及び
- b) トリアルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム、

からなる。

上記の特許はまた

- a) 第ⅣB族の金属の可溶性キレート、
- b) ハロゲン化アルキルアルミニウム、及び
- c) トリアルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム

から製造する触媒をあげている。

記載された触媒はまたすべて上記の欠点を有する。すなわち、それらはモノマーならびにジエンの重合に適する溶媒の両方に不溶の固体からなる。

従つてまた、重合を有機溶媒中で行うとき、ボ

- 8 -

リマーが「膨潤した、塊になつた状態」で得られることが上記の出版物（第7段、16-20行）に指摘されている。

そのような生成物はゴム技術の点からみて、良好な性質を示さない。従つて、これらの触媒を用いる重合は無溶媒で行うのが好ましいが、重合によつて放出された熱をより有效地除去することができるため、工業的に大規模に行うプロセスに対する不活性溶媒の使用が望ましい。

従つて、本発明の目的は、用いる溶媒に完全に可溶であり、ゴム技術の点からみて良好な性質、とくに高い粘着性を有するポリマーを製造することができる、共軛ジエン、好ましくはブタジエンの重合に対する触媒を与えることである。

本発明のもう1つの目的は、重合溶媒に加えたすべての触媒成分が不活性溶媒に可溶であるべきであることである。

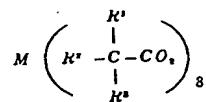
- 9 -

本発明のさらにもう1つの目的は、用いる触媒がごく少量存在するときでさえ、共軛ジエンの重合に対して非常に高い活性を持たねばならないことである。

上に記載した欠点を持たない、本発明の基礎となつてゐる問題を解決する、ブタジエンの重合に適するある種の触媒がここに見いだされた。

ゆえに本発明は、

A) 次の一式



に対応する希土類カルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム AlR_3 やおよび/または R_2AlH 、

C) ルイス酸、

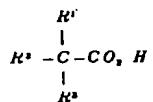
式中 M は原子番号 57 ~ 71 の三価の希土

- 10 -

特開 昭55-66903(4)

類元素を表わし、
 R' 、 R'' および R''' は同じであつても異
つてもよく、
炭素原子 1 - 10 個を有するアルキル基を
表わし、
 R' 、 R'' および R''' に存在する炭素原子
の合計が 6 ~ 20 であり、そして
 R'' は炭素原子 1 - 10 個を有する直鎖ま
たは枝分小鎖アルキル基を表わす、
からなる触媒に関する。

希土類の三価のカチオンと次の一般式



に対応する第三級カルボン酸の酸基からなる化合
物 A は炭化水素に容易に可溶である。

ほかの希土類カルボキシレート、例えばアセテ

-11-

ート、プロピオネート、ヘキサンカルボキシレー
ト、トリエチルアセテート、2-メチルヘキサン
カルボキシレート、2-エチルヘキサンカルボキ
シレート、パルミテート、ステアレート、ベンゾ
エートおよびフェニルアセテートは非極性有機溶
媒中にほんのわずかしか溶解しないのでこの発見
は驚くべきことである。

成分 A 中の記号 M は、周期律表中の原子番号
57 ~ 71 の三価の希土類元素を表わす。M がラ
ンタン、セリウム、プラセオジムまたはネオジム
または少なくとも 10 重数の角の少なくとも 1
種またはそれ以上の元素、ランタン、セリウム、
プラセオジムまたはネオジムを含んでいる希土類
元素の混合物を表わす化合物を用いるのが好まし
い。

M がランタンまたはネオジムまたは少なくとも
8 重数のランタンまたはネオジムを含んでいる

-12-

希土類元素の混合物である、化合物がとくに好ま
しい。

R' 、 R'' および R''' はそれぞれ炭素原子数 1
- 10 のアルキル基を表わし、置換基 R' 、 R''
および R''' 中に存在するすべての炭素原子の合計
が 6 ~ 20 、好みしくは 7 ~ 14 である。カルボ
キシル基 $R'' - CO_2^-$ が導導される
酸の例には次のカルボン酸が含まれる。

2-メチル-2-ニ三キル-ベンタノン酸、
2,2-ジエチル-ベンタノン酸、
2,2-ジメチル-ヘキサン酸、
2-メチル-2-エチル-ヘキサン酸、
2,2-ジエチル-ヘキサン酸、
2-エチル-2-ブロビル-ヘキサン酸、
2-エチル-2-ブチル-ヘブタン酸、
2,2-ジエチル-ヘブタン酸、
2,2-ジエチル-オクタン酸、及び

-13-

2-メチル-2-ブチル-オクタン酸。

上記のカルボン酸の混合物もまた成分 A のカル
ボキシレートとして適する。

次のものが適当な希土類カルボキシレートの例
である。

ランタン-トリス-(2,2-ジエチルヘキサノ
エート)、

プラセオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘキサ
ノエート)、

ネオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘキサノ
エート)、

ランタン-トリス-(2,2-ジエチルヘブタノ
エート)、

プラセオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘブ
タノエート)、

ネオジム-トリス-(2,2-ジエチルヘブタノ
エート)、

-14-

ランタン・バーサチケート(バーサチックアンド
のランタン塩、シエル化学(Shell Chemicals)
の商業製品)、
プラセオジム・バーサチケート及び
ネオジム・バーサチケート。

成分Bの式 AlR_3 および $Rf AlH$ において、記
号 R^+ は族累原子序 1 - 10 の直鎖または枝分れ
鎖アルキル基を表す。次のものが適当なアルキ
ルアルミニウムの例である。

トリメチルアルミニウム、
トリエチルアルミニウム、
トリ-カーボビルアルミニウム、
トリイソプロビルアルミニウム、
トリ-カーブチルアルミニウム、
トリイソブチルアルミニウム、
トリベンチルアルミニウム、
トリヘキシルアルミニウム、

- 15 -

トリシクロヘキシルアルミニウム、
トリオクチルアルミニウム、
水素化ジエチルアルミニウム、
水素化ジーカーブチルアルミニウム、
水素化ジイソブチルアルミニウム。

トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアル
ミニウムおよび水素化ジイソブチルアルミニウム
が好ましい。トリエチルアルミニウムがとくに好
ましい。

いわゆるルイス酸を成分Cとして用いる。
これらは「化学と物理のハンドブック(Hand
book of Chemistry and Physics)」、第45
版、(1964-65年)に示されたように、金
属原子が周期律表の第Ⅲa族または第Ⅳa族に属
する有機金属ハロゲン化物ならびに第Ⅴa族、第
Ⅵa族および第Ⅶa族の元素のハロゲン化物によ
つて例示することができる。

- 16 -

二臭化メチルアルミニウム、
二塩化メチルアルミニウム、
二臭化エチルアルミニウム、
二塩化エチルアルミニウム、
二臭化ブチルアルミニウム、
二塩化ブチルアルミニウム、
臭化ジメチルアルミニウム、
塩化ジメチルアルミニウム、
臭化ジエチルアルミニウム、
塩化ジエチルアルミニウム、
臭化ジブチルアルミニウム、
塩化ジブチルアルミニウム、
セスキ臭化メチルアルミニウム、
セスキ塩化メチルアルミニウム、
セスキ臭化エチルアルミニウム、
セスキ塩化エチルアルミニウム、
二塩化ジブチルスズ、

- 17 -

三臭化アルミニウム、
三塩化アンチモン、
五塩化アンチモン、
三塩化リン、
五塩化リン、及び
四塩化スズ。

塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチル
アルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化
ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミ
ニウムおよび二臭化エチルアルミニウムが好まし
い。

成分Cとしてトリエチルアルミニウムと臭素の
ようにアルキルアルミニウム化合物とハロゲンの
反応生成物もまた用いることができる。

触媒成分を使用するモル比は広い範囲内で変化
させることができる。

成分Aと成分Bのモル比は 1 : 1 ~ 1 : 100

- 18 -

の範囲でよく、好ましくは1:8~1:80の範囲であり、もつとも好ましくは1:8~1:50である。成分Aと成分Cのモル比は1:0.4~1:1.5、好ましくは1:0.5~1:8の範囲である。

本発明のもう1つの目的は、触媒の製造法である。触媒は成分A、BおよびCの溶液を適当な不活性溶媒中で任意の順序でかきませながら混合することによつて製造してもよい。適当な溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、ペンタン、カーヘキサン、イソヘキサン、ヘブタンおよびシクロヘキサンおよびそれらの混合物のような芳香族、脂肪族およびシクロ脂肪族炭化水素が含まれる。触媒は、例えばジエンの重合に対して用いるのと同じ溶媒で製造してもよい。触媒を製造する温度は広い範囲内で変つてよく、一般に用いる溶媒の触点または沸点によって制限される。例えば-80~

-19-

特開 昭55-66903(6)

80℃の範囲の温度が適当である。触媒は別々に製造してもよいが、好ましくは触媒成分A、B及びCを加え、それらを重合混合物と混合することによつて製造する。成分AとBまたは成分BとCはそれらを重合成分に加える前に互いに混合してもよい。重合させるべきジエンを触媒成分の前に加えるか後に加えるか、あるいはジエンを2つの触媒成分の添加の間に加えるかは重要でない。次にかかげるのが、成分を重合混合物中に混合することによつて触媒を製造するときに用いられる適当な順序の例である。

1.溶媒

2.ジエン

3.成分A

4.成分B

5.成分C

または1.溶媒

-20-

2.成分A
3.成分B
4.成分C
5.ジエン
または1.溶媒
2.成分B
3.成分C
4.成分A
5.ジエン。

もしも望ましいならば、触媒成分A、BおよびCは溶媒-モノマー混合物に向つて加えてよい。

触媒は高い活性を示し、従つて触媒効果を生ずるのにごく少量で充分である。用いる触媒の量は一般に、モノマー100gに対して、成分Aについて0.01~0.5モルである。

本発明のもう1つの目的は、ジエンの溶液中の単独または共重合に対する本発明の触媒の利用

である。

ジエンの重合は一般に有機溶媒中で行う。これらは用いる触媒系に対して不活性でなければならない。適当な溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、ペンタン、カーヘキサン、イソヘキサン、ヘブタンおよびシクロヘキサンのような芳香族、脂肪族およびシクロ脂肪族炭化水素が含まれる。

本発明の触媒を用いる重合は通常的でもバッチ式でもどちらでも行つてもよい。

-20~-150℃、好ましくは0~120℃の温度で行うのが好ましい。

1つの慣習的な方法において、成分A、BおよびCは溶媒100重量部とブタジエン5~40重量部、好ましくは8~20重量部の混合物に加える。熱の発生によつて認められるように、直ちに重合が開始する。用いる触媒の量が成分Aについて0.06mモルであり、温度が約90℃であると

-22-

き、90分～5時間で要えてよい反応時間の後、90重量%以上の転化率を得る。

目的の転化率に達したとき、例えは少量の水、カルボン酸またはアルコールの添加によつて触媒は失活させる。

生成物を処理する前に通常の安定剤を通常の量ポリマー溶液に加えてもよい。用いる安定剤は例えは2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのように立体障害のあるフェノールまたは芳香族アミンでよい。

ポリマーはポリマー溶液の蒸発、メタノール、エタノールまたはアセトンのような非溶媒による沈殿あるいは好ましくは触媒の水蒸気蒸留によつて単離することができる。ポリマーは通常の方法、例えは乾燥だなまたは乾燥スクリューで乾燥してもよい。

本発明によつて製造したポリブタジエンは例え

-28-

化エチルアルミニウム 2.0 mモル。

反応器はジャケットで囲み、それを通つて水を15～90℃の温度で導くことができた。重合混合物はそれによつて75℃に加熱し、この温度に維持した。

反応は8時間後にエタノールの添加によつて停止させた。安定剤として0.3%の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(固体ポリマーに対して)の添加量、ポリブタジエンは水蒸気蒸留によるシクロヘキサンの除去によつて得た。

ポリマーは真空で50℃において乾燥した。収率は、用いたモノマーに対して98%であつた。

IR分析: 1.4-cis = 95.8%,

1.4-trans = 4.1%,

1.2 = 0.6%

実施例2

1.4-cis

-25-

特開 昭55-66903(7)

は80～99%の割合のcis-1,4二重結合を含む。公知の商業製品に比べて、その累積粘着はかなり改良される。好ましい利用は自動車用タイヤと工業用ゴム製品である。

本発明をここで次の実施例によつて説明する。ここで引用したすべてのものはとくにことわらない限り重音を表す。

実施例1

次の成分を40℃で容量40Lのかきませ容器に、室温でフラッシュした後加えた。

1. シクロヘキサン 2.5L
2. ブタジエン 2.6L
3. シクロヘキサン50mLに溶解させたネオジム・バーサチケート 2.0mモル
4. シクロヘキサン50mLに溶解させたトリエチルアルミニウム 8.0mモル、及び
5. シクロヘキサン50mLに溶解させたセスキ塩

-24-

室温で洗つた容量40Lのかきませ容器を用いて、次の方法によつて20℃で触媒を製造した。

1. シクロヘキサン 2.5L,
2. シクロヘキサン100mLに溶解したトリエチルアルミニウム 6.0mモル、
3. セスキ塩化エチルアルミニウム2.4mモル、及び
4. シクロヘキサン50mLに溶解したネオジム・バーサチケート2.0mモル。

最後の成分を加えた後、かきませは10分間続いた。ブタジエン2.6Lを調製した触媒溶液に加えた。重合は70℃で行つた。反応は2時間後、シクロヘキサン2L中にステアリン酸2.0%の溶液を加えることによつて停止させ、反応混合物は実施例1に記載したように処理した。

収率はプロセスに投入したモノマーに対して

96%であつた。

-26-

IR分析：
 $I_1 = 4 - cis = 9.68\%$,
 $I_1 = 4 - trans = 3.1\%$,
 $I_1 = 2 = 0.6\%$

ポリマーは次の性質を有した。

極限粘度：3.68 dl/g

ムーニー粘度 (ML-4', 100°C) : 4.1

デフォルト硬度 (80°C) : 57.5°

デフォルト弾性 (80°C) : 28%

ポリマーはローラーで混合し、次に加硫した。

混合物と加硫物は試験し、チタン触媒を用いて得た市販のポリブタジエンと比較した。

混合物の次の配合を用いた。

ポリブタジエン	100重量部
カーボンブラック (N880)	50重量部
芳香族油	5重量部
ZnO	8重量部
ステアリン酸	1.5重量部

-27-

滑が細密である。

実施例 8

シクロヘキサン中のネオジム・バーサチケート 0.08 m モルの溶液 1.78 ml, シクロヘキサン 4.0 ml およびシクロヘキサン中の $Al(C_2H_5)_3$ の 1 モル溶液 2.4 ml を空気および水分を排除して混合し、次にシクロヘキサン中の $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ の 0.1 モル溶液 0.6 ml を加えることによつて触媒を製造した。

重合は容積 500 ml のガラスフラスコで行つた。フラスコを温湯で洗つた後、シクロヘキサン 290 ml を温湯と同時に満たし、次に温湯を液体中にさらに 2 分間導入し練付た。次にフラスコはゴム栓および注射針を導入するための穴を持つた金属王冠の付いたコルクを用いて気密に密閉した。

液状モノマー 25 g を注射針によつてブタジエンの入つたポンベからフラスコ内に入れた。触媒

-28-

特開昭55-66903(8)

N-イソプロピル-N'-フェニル-α-フェニレンジアミン 1.0 重量部

フェニル-α-ナフチルアミン 1.0 重量部

ベンゾチアジル-2-スルファンモルホリド 1.0 重量部

イオウ 1.5 重量部

混合物をローラーで製造したとき、加工特性の明らかな欠陥が比較に用いた商業製品に、とくに 40°C 以上の温度で観察された。

比較すると、本発明によつて製造したポリブタジエンはまだ 70°C までの温度においてすぐれた加工特性を有した。丸も裂け目もないためらかにロールを掛けたシートがただちに形成された。シートは混合成分の添加の後でさえもなめらかで完全なままであつた。シートはローラーから持ち上らなかつた。

公知の商業製品に比べて、本発明の触媒を用いて製造したポリブタジエンはそのすぐれた柔軟粘

-28-

溶液 1.4 ml を注射針の付いた注射器から加えた。

フラスコは 60°C の加熱浴中に 2 時間置いた。次にコルクを取り去り、ポリマーを少量の酸化防止剤を加えたエタノール 0.5 l で沈殿させた。

凝析したポリブタジエンは真空中で 50°C で一定重量になるまで乾燥した。収量は 22 g (88%) であつた。

実施例 4

実施例 8 に記載した操作に従つて、次の成分をガラスフラスコに加えた。

1) シクロヘキサン 290 ml, 2) イソブレン 4.0 ml, 3) $Al(C_2H_5)_3$ 0.6 m モル, 4) $(C_2H_5)_3AlBn$ 0.2 m モル及び 5) $Nd(vers)$ 0.08 m モル。

反応時間は 60°C で 2.5 時間である。ポリマーは実施例 8 に記載したように処理した。ポリイソブレン 89.6 g (99%) を得た。

実施例 5-9

-29-

実施例8に記載した操作に従つて、次の成分を
ガラスフラスコに加えた。

- 1) シクロヘキサン 290 ml、2) ブタジエン、
3) 成分B、4) 成分C、5) 成分A。

実施例8において、シクロヘキサン中に溶解さ
せた $Al(C_6H_5)_3$ と異葉の反応生成物を成分C
として加えた。

実施例9において、ジダイムバーサチカート
(didymversatikat) (di-vers.) を成分A
として加えた。didym (di) は次の希土類金属
の混合物を表わす。

ネオジム 72%、ランタン 20%、及びプラセオ
ジム 8%。

処理工程は実施例8の記載に従つて行つた。重合
条件およびそれぞれの結果を第1表に要約する。

- 81 -

第 1 表

実施例	ブタジエン g	成 分 B mモル	成 分 C mモル	成 分 A mモル	温度 ℃	時間 h	收率 %	シス1,4 %
5	25.1	$Al(C_6H_5)_3$ 0.25	$(C_6H_5)_3Al_2Cl_3$ 0.05	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	87.8	96.9
6	25.0	$Al(C_6H_5)_3$ 0.15 $(i-C_6H_5)_3AlH$ 0.1	$(C_6H_5)_3Al_2Cl_3$ 0.06	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	89.6	98.6
7	82.2	$Al(C_6H_5)_3$ 0.85	$(C_6H_5)_3AlCl_3$ 0.085	$Nd(vers)_3$ 0.085	60	2	93.0	94.6
8	27.5	$Al(C_6H_5)_3$ 0.27	$Al(C_6H_5)_3 + Br_2$ 0.125	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	99.0	95.6
9	25.5	$Al(C_6H_5)_3$ 0.52	$(C_6H_5)_3Al_2Br_3$ 0.012	$Di(vers)_3$ 0.015	60	2	96.8	92.4

実施例 10

実施例 8 に記載した操作に従つて、ブタジエンとイソブレンを共重合する。ガラスフラスコ中に次の成分を次の順序で加える。

1) シクロヘキサン 29.0 ml、2) イソブレン 19.6
g、3) ブタジエン 19.4 g、4) $Al(C_2H_5)_3$
0.45 m モル、5) 鉄素 0.15 m モルの反応生成物
及び 6) ホオジム・バーサチケート 0.06 m モル。

重合は 60°C で 2.5 時間行つた。処理操作は実
施例 8 と同じである。ポリマーの収率は 88% で
ある。

2

特許出願人 バイエル・アクチエングゼルシャフト

代理人 井理士 小田島 平吉

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.